

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-78053

(43) 公開日 平成8年(1996) 3月22日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	A			
10/36	A			

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-194161	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成7年(1995) 7月6日	(72) 発明者	大澤 利幸 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(31) 優先権主張番号	特願平6-179394	(72) 発明者	加幡 利幸 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(32) 優先日	平6(1994) 7月7日	(72) 発明者	黒沢 美子 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 友松 英爾 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム非水二次電池

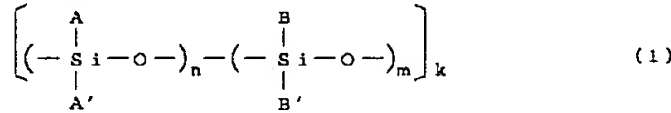
(57) 【要約】

【目的】 サイクル特性に優れ、かつ高い電流密度でも充電可能な高性能なリチウム非水二次電池の提供。

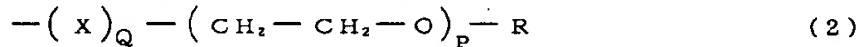
【構成】 正極、リチウム金属、リチウム合金およびリチウムと層間化合物又は錯体を形成するホスト化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものを含有する負極および電解質を有する非水二次電池において、電解液または固体電解質中にシリコン系化合物を含有することを特徴とするリチウム電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、リチウム金属、リチウム合金およびリチウムと層間化合物又は錯体を形成するホスト化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものを含有する負極および電解質を有する非水二次電池において、電解液または固体電解質中にシリコン系化合物を含有することを特徴とするリチウム電池。



(式中、nは0～10、m、kは1～10である。A、A'は、同一または相異なっているもよいアルキル基、B、B'は、同一または相異なっているもよい活性水素を有しないオキシアルキレン鎖またはアルキル基を表わすが、BおよびB'のうちの少なくとも一方は活性水素を有しないオキシアルキレン鎖である。)で表わされる※



(式中、Qは1～5、pは1～10であり、Rは炭素数1～12のアルキル基、Xは炭素数1～6のアルキレン基またはオキシアルキレン鎖を表わす)で表わされるシリコン系化合物。

【請求項5】 請求項1、2、3または4記載のリチウム電池において、ホスト化合物の主たる構成成分が、炭素体であるリチウム電池。

【請求項6】 請求項1、2、3、4または5記載のリチウム電池において、正極の主たる構成成分が、導電性高分子および/または遷移金属化合物であるリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、リチウム金属、リチウム合金又はリチウムイオンと層間化合物又は錯体を形成するホスト化合物を負極とする非水二次リチウム電池に関する。

【0002】

【従来技術】 リチウム二次電池は理論エネルギー密度が高く、ポータブル電子機器用電源を初め、電気自動車、電力貯蔵用電源としても実用化が期待されている。しかし、金属リチウムを負極に使用したリチウム二次電池は、サイクル寿命、安全性などの点に問題があり、十分な性能のものは開発されていない。この最も大きな理由の一つは負極の性能にあると考えられている。リチウム二次電池の負極の実用上の問題点として、負極である金属リチウムの反応性が高いため、負極表面が溶媒と反応し易い。充電時においてリチウムイオンの還元により生成する金属リチウムはデンドライトとし生成し易く、正、負極間の絶縁層(セパレータ)を破壊するなどの問題である。これらの問題を解決する方法の一つとして電解液の添加剤が検討されている〔森田、青木、松田、電化5

2

【請求項2】 請求項1記載のリチウム電池において、シリコン系化合物がSi-O骨格の側鎖にオキシアルキレン鎖が付加した構造のものであるリチウム電池。

【請求項3】 請求項1または2記載のリチウム電池において、シリコン系化合物が次式(1)

【化1】

※ものであるリチウム電池。

【請求項4】 請求項3記載のリチウム電池において、前式(1)で表わされるシリコン系化合物が、BおよびB'のオキシアルキレン鎖が次式(2)

【化2】

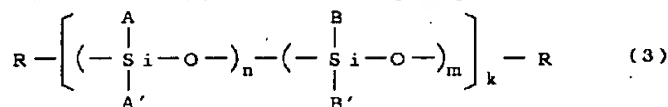
7,523(1989); M. Morita, S. Aoki and Y. Matsuda, Progress in Batteries & Solar Cells, Vol. 8(1989)〕。一方、負極材料に、リチウムイオンを自らの層間に取り込んで層間化合物、あるいはリチウム金属として安定化する炭素材料、セラミック材料を使用した負極の開発が進められている。リチウムイオンのインターカーラントとしては天然黒鉛、石炭、コークスの他、有機化合物を原料とした熱分解炭素、天然高分子、合成高分子を焼成することにより得られる炭素体があげられる。形態も多孔質粉体から炭素繊維、硝子状炭素等さまざまである。これら負極活物質用炭素材料としては、例えば、特開平2-66856号公報に負極活物質として、フルフリル樹脂を1100℃で焼成した導電性炭素材料を用いることが提案されている。また、特開昭61-277165号公報には、芳香族ポリイミドを不活性雰囲気下で2000℃以上の温度で熱処理して得られる導電性炭素材料を負極活物質に使用する例が開示され、さらに特開平4-115457号公報には易黒鉛性球状炭素を黒鉛化したものを負極に用いることが提案されている。また特開昭61-77275号公報ではフェノール系高分子を熱処理したポリアセン構造の絶縁性、あるいは半導体性の炭素材料を電極に用いた二次電池が開示されている。これらのイオン電池系では、サイクル寿命が向上し電池性能は向上するが、一方において電流特性は十分とは言えない。

【0003】

【目的】 本発明の目的は、これらのリチウム非水二次電池における電流特性を解決し、サイクル特性に優れ、高い電流密度でも充放電可能な高性能二次リチウム電池を提供することに有る。

【0004】

【構成】本発明者らは、前記課題を鋭意検討した結果、リチウム金属、リチウム合金又はリチウムイオンと層間化合物又は錯体を形成するホスト化合物を負極とする非水二次リチウム電池において、シリコン系化合物を電解液または固体電解質中に含有させることにより目的が達せられることを見出した。前記シリコン系化合物と*



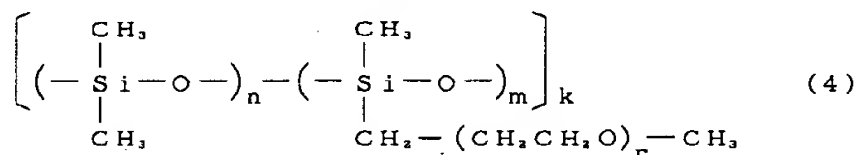
前式において、Rは末端基であり、該末端基は同一または相異なったものであってもよく、好ましくはアルキル基、さらに好ましくはメチル基である。A、A'は同一または相異なっているもよい炭素数1~30のアルキル基であり、好ましくは炭素数1~12のアルキル基、さらに好ましくは炭素数1~6のアルキル基である。B、B'はアルキル基または活性水素を有しない同一または相異なっているもよいオキシアルキレン鎖またはアルキル基を表わすが、BおよびB'のうち少なくとも一方は、活性水素を有しないオキシアルキレン鎖である。な※

*としては、前式(1)で示される化合物が挙げられる。特に、Si-O骨格の側鎖にオキシアルキレンが付加し且つ活性水素の存在が確認されないシリコン系化合物において顕著な効果が見られた。前式(1)で示される化合物をより具体的に示すと、次式(3)で示されるシリコン系化合物が挙げられる。

【化3】

※お、前記B、B'がオキシアルキレン鎖である場合、好ましくは炭素数1~12のオキシアルキレン鎖、さらに好ましくは炭素数1~6のオキシアルキレン鎖である。また、B、B'がアルキル基である場合、好ましくは炭素数1~12のアルキル基、さらに好ましくは炭素数1~6のアルキル基である。特に下式(4)で示す骨格を有するシリコン系化合物が電流特性を向上せしめ、電池の高エネルギー化にとって有効であることを見出した。

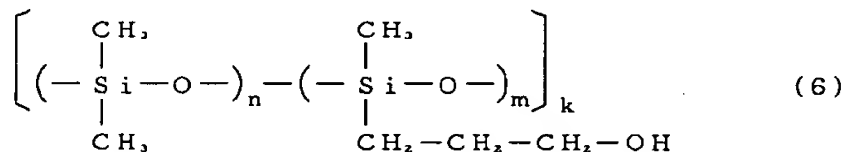
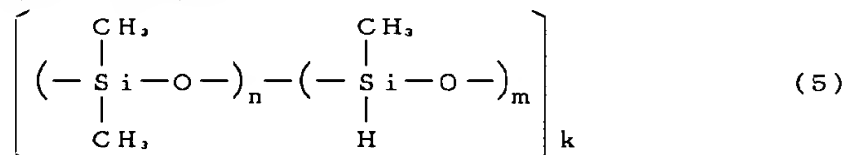
【化4】



シリコン骨格は一般には整泡作用があるため、シリコン化合物は消泡剤として用いられるが、本発明においては、シリコン化合物にアルコキシ基を付加させることにより非水電解液と相溶性を向上せしめたものであり、この結果として非水電池の電極界面の表面エネルギーの低下したためと考えられる。前式(4)の化合物は、下式(5)の化合物に、白金触媒によりCH₂=C

★H-CH₂-OHを付加し、下式(6)の化合物とし、さらに該化合物の活性水素をオキシアルキレン鎖で置換することにより得られるが、前式(4)の化合物としては、IRで活性水素を測定し、活性水素が存在しないものが適している。

【化5】



なお、前式(4)、(5)および(6)において、nは0~10、m、r、kは1~10である。前式(1)あるいは(3)の化合物は、固体電解質又は電解液100重量部に対し0.1~30重量部、好ましくは0.1~10重量部用いられる。

【0005】次に本発明の非水二次リチウム電池の構成について具体的に述べるが、基本的には、正極、負極、電解質により構成される。電解液としては非水溶媒に電解質塩を溶解したものが挙げられる。非水溶媒としては、カーボネート溶媒(プロピレンカーボネート、エチ

レンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート）、アミド溶媒（N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N-メチルピロジリノン）、ラクトン溶媒（γ-ブチルラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン等）、アルコール溶媒（エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジグリセリン、ポリオキシアルキレングリコール、シクロヘキサジオール、キシレングリコール等）、エーテル溶媒（メチラール、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、アルコキシポリアルキレンエーテル等）、ニトリル溶媒（ベンズニトリル、アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等）、燐酸類及び燐酸エステル溶媒（正燐酸、メタ燐酸、ピロ燐酸、ポリ燐酸、亜燐酸、トリメチルホスフェート等）、2-イミダゾリジノン類溶媒（1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等）、ピロリドン類溶媒、スルホラン溶媒（スルホラン、テトラメチレンスルホラン）、フラン溶媒（テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2, 5-ジメトキシテトラヒドロフラン）、ジオキソラン、ジオキサン、ジクロロエタンの単独あるいは2種以上の混合溶媒が使用できる。これらのうち好ましくはカーボネート溶媒、エーテル溶媒、フラン溶媒である。本発明における電解質塩としては、通常の電解質として用いられるものであれば特に制限はないが、例えば、 LiBR （Rはフェニル基、アルキル基）、 LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiAlCl_4 、等を例示することができる。好ましくは $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 等のスルホン酸系アニオンの電解質である。電解液は0.5モル/リットル以上6モル/リットル以内の範囲で調整されるが、好ましくは0.8モル/リットルから3.5モル/リットルの範囲内である。高分子固体電解質としては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリルアミド等をポリマーマトリクスとし、前記の電解質塩をポリマーマトリクス中に溶解した複合体、あるいはこれらのゲル架橋体、低分子量ポリエチレンオキサイド、クラウンエーテル等のイオン解離基をポリマー主鎖にグラフト化した高分子固体電解質、あるいは、これらにさらに溶媒を加えたゲル、低分子量ポリエチレンオキサイド鎖、クラウンエーテル等のイオン解離基をポリマー骨格中に含む高分子固体電解質、あるいはこれに前

記電解液を含有させたゲル状高分子固体電解質が挙げられる。

【0006】本発明における負極としてはリチウム金属、アルミニウム、珪素、銅、亜鉛、またはスズなどとリチウムからなるリチウム合金、リチウムイオンを可逆に吸蔵、放出可能なホスト化合物である炭素材料、セラミック材料が例示できる。炭素材料としては、天然高分子あるいはフェノール系樹脂、PAN系樹脂、フラン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂などの合成高分子を焼成することにより得られる導電性炭素体あるいは絶縁性または半導電性の炭素体が例示できる。本発明の炭素体としては主たる構成成分として黒鉛材料を用いることが好ましい。本発明の黒鉛材料としては、天然黒鉛の他、ピッチコークス、ニードルコークス、フリューードコークス、ギルソナコークス等を原料とした人造黒鉛が例示できる。本発明の非水二次リチウム電池の正極活物質としては、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 CoO_2 、 NiO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 V_3O_5 、 Cr_2O_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ 等の金属酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 、 FeS 等の金属硫化物、これらの化合物とリチウムの複合酸化物、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアルキルチオフェン、ポリカルバゾール、ポリアズレン、ポリジフェニルベンジジン等の導電性高分子、炭素体から選ばれる1種またはそれ以上の複合体等を例示することができる。電解質としては、前述した電解液、固体電解質が用いられる。また必要によりセパレータが使用できる。セパレータとしては、電解質溶液のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ、溶液保持性に優れたものが用いられ、例えば、ガラス、ポリエステル、テフロン、ポリプロピレン等の1種以上の材質から選ばれる不織布又は織布が挙げられる。本発明の電池の形態は特に限定するものではないが、コイン、シート、円筒、ガム等種々の形態の電池に実装することができる。以下実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【0007】

【実施例】

実施例1

ポリアニリン30重量部を170重量部のN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、さらに五酸化バナジウム70重量部をサンドミルで分散した。本塗料溶液を25 μm のエッチドアルミ箔の両面にブレードコーターで塗布乾燥し、片面60 μm の正極とした。純度99.9%の天然黒鉛80重量部、テトラフルオロホウ酸リチウム10重量部をポリビニルピリジン系樹脂（広栄化学）の10wt%N-メチル-2-ピロリドン溶液100重量部に分散し負極塗料溶液としSUS箔（20 μm の厚み）の両面に片面の厚みが80 μm になるように負極活物質層を作成した（乾燥温度100℃）。正極と負極を、25 μm のセパレータ〔セルガード3501、商品名（ダイ

セル社製)] を介して積層し、捲回してAAサイズの電池とした。電解液として $(CF_3SO_2)_2NLi$ を2モル/リットル含有したエチレンカーボネート/ジメトキシエタン (1:1) 溶媒に、前記 (3) 式において、 n, m が1、および r と k が3の両末端がメチル基であるシリコン系化合物を前記溶液に対し3重量%添加し使用した。比較はシリコン系化合物を除いたものを比較例1として行なった。本実施例および比較例1の電池の電池特性を下表1に示した。

【0008】実施例2

電解液の替わりに以下に示す固体電解質溶液を用いた以外は実施例1と同様とした。テトラフルオロホウ酸リチ*

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
エネルギー	485mAh	465mAh	388mAh	370mAh
サイクル特性	500回	500回	350回	400回
2CmA放電	88%	81%	66%	58%
1CmA1時間充電	86%	80%	74%	69%

エネルギー : 1/2CmAで充放電を10回繰り返した後の放電エネルギー

サイクル特性 : 1/2CmAの充放電でエネルギーが70%になるまでのサイクル回数。

2CmA放電、1CmA1時間充電 : 上記エネルギーに対する発現率

2CmA放電 : 2CmA定電流2.5Vカットオフ放電

*ウム20重量部、プロピレンカーボネート51重量部、1,2-ジメトキシエタン16重量部、ポリオキシエチレンアクリレート12.8重量部、トリメチロールプロパンアクリレート0.2重量部、ベンゾインイソプロピルエーテル0.02重量部よりなる光重合性溶液を高分子固体電解質溶液とした。該固体電解質溶液に、実施例1で使用したシリコン系化合物を同量添加した。本調整液は電解液と同様注液した後、加熱して固体化する。比較はシリコン系化合物を除いたものを比較例2として行なった。本実施例及び比較例2の電池特性を下表1に示した。

【表1】

1CmA1時間充電 : 1CmA定電流3.7V低電圧充電1時間

【0009】

【効果】本発明によると、サイクル特性に優れ、かつ高い電流密度でも充電可能な高性能な非水リチウム二次電池が提供された。

フロントページの続き

(72) 発明者 木村 興利
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 藤井 俊茂
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 片桐 伸夫
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 林 嘉隆
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成11年(1999)12月14日

【公開番号】特開平8-78053

【公開日】平成8年(1996)3月22日

【年通号数】公開特許公報8-781

【出願番号】特願平7-194161

【国際特許分類第6版】

H01M 10/40

10/36

【F I】

H01M 10/40 A

10/36 A

【手続補正書】

【提出日】平成11年3月26日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 正極およびリチウム金属、リチウム合金、リチウムと層間化合物又は錯体を形成するホスト化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の活物質を含有する負極および電解質を有する非水二次電池において、電解液または固体電解質中にシリコン系化合物を含有することを特徴とするリチウム電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【技術分野】本発明は、リチウム金属、リチウム合金又はリチウムイオンと層間化合物又は錯体を形成するホスト化合物を活物質とする負極を有する非水二次リチウム

電池に関する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

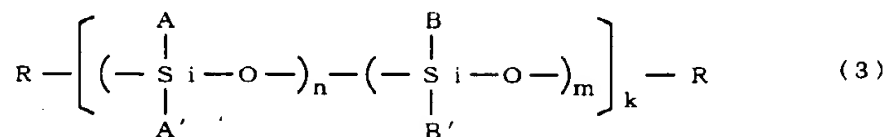
【0004】

【構成】本発明者らは、前記課題を鋭意検討した結果、リチウム金属、リチウム合金又はリチウムイオンと層間化合物又は錯体を形成するホスト化合物を活物質とする負極を有する非水二次リチウム電池において、シリコン系化合物を電解液または固体電解質中に含有させることにより目的が達せられることを見出した。前記シリコン系化合物としては、前式(1)で示される化合物が挙げられる。特に、Si-O骨格の側鎖にオキシアルキレンが付加し且つ活性水素の存在が確認されないシリコン系化合物において顕著な効果が見られた。前式

(1)で示される化合物をより具体的に示すと、次式

(3)で示されるシリコン系化合物が挙げられる。

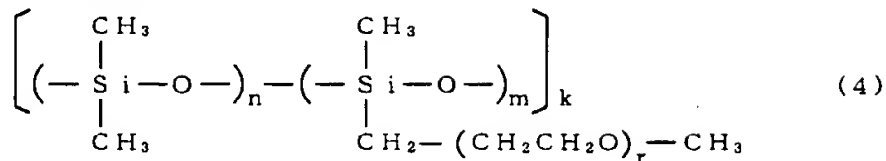
【化3】



前式において、Rは末端基であり、該末端基は同一または相異なったものであってもよく、好ましくはアルキル基、さらに好ましくはメチル基である。A、A'は同一または相異なっているもよい炭素数1~30のアルキル基であり、好ましくは炭素数1~12のアルキル基、さらに好ましくは炭素数1~6のアルキル基である。B、B'は活性水素を有しない同一または相異なっているもよいオキシアルキレン鎖またはアルキル基を包むが、

BおよびB'のうち少なくとも一方は、活性水素を有しないオキシアルキレン鎖である。なお、前記B、B'がオキシアルキレン鎖である場合、好ましくは炭素数1~12のオキシアルキレン鎖、さらに好ましくは炭素数1~6のオキシアルキレン鎖である。また、B、B'がアルキル基である場合、好ましくは炭素数1~12のアルキル基、さらに好ましくは炭素数1~6のアルキル基である。特に下式(4)で示す骨格を有するシリコン系

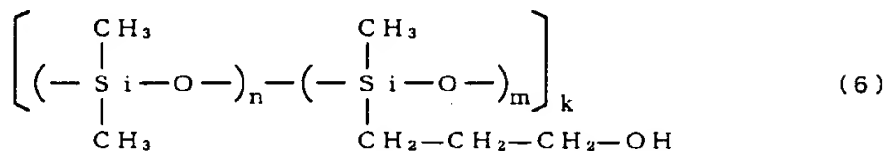
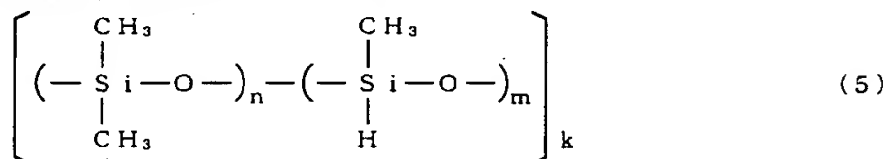
化合物が電流特性を向上せしめ、電池の高エネルギー化
 にとって有効であることを見出した。 【化4】



シリコン骨格は一般には整泡作用があるため、シリコン化合物は消泡剤として用いられるが、本発明においては、シリコン化合物にアルコキシ基を付加させることにより非水電解液と相溶性を向上せしめたものであり、この結果として非水電池の電極界面の表面エネルギーの低下したためと考えられる。前式(4)の化合物は、下式(5)の化合物に、白金触媒により $\text{CH}_2=\text{C}$

$\text{H}-\text{CH}_2-\text{OH}$ を付加し、下式(6)の化合物とし、さらに該化合物の活性水素をオキシアルキレン鎖で置換することにより得られるが、前式(4)の化合物としては、IRで活性水素を測定し、活性水素が存在しないものが適している。

【化5】



なお、前式(4)、(5)および(6)において、 n は0~10、 m 、 r 、 k は1~10である。前式(1)あるいは(3)の化合物は、固体電解質又は電解液100

重量部に対し0.1~30重量部、好ましくは0.1~10重量部用いられる。